

10/500074

BEST AVAILABLE COPY (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/058648 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01F 1/08, 1/04, C22C 19/07 (SAKAKI, Kazuaki) [JP/JP]; 〒915-8515 福井県 武生市 北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 笠嶋 匡樹 (KASASHIMA, Masaki) [JP/JP]; 〒915-8515 福井県 武生市 北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 浜田 隆二 (HAMADA, Ryuji) [JP/JP]; 〒915-8515 福井県 武生市 北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 美濃輪 武久 (MINOWA, Takehisa) [JP/JP]; 〒915-8515 福井県 武生市 北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13430
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-399174 2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
特願 2001-399175 2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
特願 2001-399176 2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
特願 2001-399177 2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座二丁目1番12号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 榊 一 晃
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RARE EARTH ELEMENT SINTERED MAGNET AND METHOD FOR PRODUCING RARE EARTH ELEMENT SINTERED MAGNET

(54) 発明の名称: 希土類焼結磁石及び希土類焼結磁石の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a rare earth element sintered magnet which comprises applying a metal plating onto a $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ type or $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type magnet and then subjecting the resultant product to a heat treatment, or which comprises forming a metal oxide or nitride layer on the above metal plating layer (or directly on the magnet). The method allows the production of a rare earth element sintered magnet being free from hydrogen embrittlement.

(57) 要約:

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石に金属メッキを施した後、熱処理を行うか、又は金属メッキ層上に、(又は磁石に直接) 金属酸化物又は窒化物層を形成することにより、水素脆性を防止する。



WO 03/058648 A1

明 細 書

希土類焼結磁石及び希土類焼結磁石の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、水素雰囲気中に長時間晒されるモーター等に用いられる希土類焼結磁石及びその製造方法に関する。

背景技術

- 希土類元素と遷移金属の金属間化合物においては、水素が結晶格子間に侵入する、即ち、合金中に水素を吸蔵、放出する特性を持っており、その特性はいろいろな分野で利用されている。その例としては、 LaNi_5 に代表される水素吸蔵合金による水素電池が挙げられ、また、希土類焼結磁石においても、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系合金の粉碎方法として、更に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ボンド磁石の製造方法（HDDR 特開平 3-129702 号公報）として利用されている。

- 15 しかしながら、合金中又は磁石中に水素を吸蔵、放出させた場合、水素脆性を引き起こしてしまう。そのため、水素雰囲気中において、希土類焼結磁石を用いたモーター等を使用した場合、希土類焼結磁石が水素脆化を引き起こし、素材にワレ、クラックもしくは粉化がおこるという問題が生じている。

- 現在、希土類焼結磁石には、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系、 SmCo_5 系、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系等の種類がある。一般に、水素に対しては、2-17 型結晶構造よりも 1-5 型結晶構造、1-5 型結晶構造よりも 2-7 型結晶構造の方がプラトー圧は低い、即ち、レアアースリッチ（以下、R リッチと称す）な合金のほうが水素吸蔵されやすい傾向にあり、水素脆化しやすい。

- 25 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石は、磁石中に R リッチ相を有するため、0.1 MPa 以下の圧力の水素雰囲気下で、容易に水素脆性を引き起こし、磁石素材にワレ、クラックもしくは粉化が生じる。通常、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石は、耐食性向上のためメッキ、樹脂コーティングなどの表面処理がなされているが、水素脆化を防止する手段とはなっていない。この問題を解決する方法として、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石の表面処理膜に水素吸蔵合金を含有させる方法を提案した（特開 2000-285415 号

公報)。この方法により作製された $R_2Fe_{14}B$ 系磁石は、 0.1 MPa 以下の圧力の水素雰囲気下においては、水素脆性を引き起こさないものの、それを超える圧力の水素雰囲気下においては、水素脆性を引き起こし、磁石素材にワレ、クラックもしくは粉化が生じると考えられる。

- 5 $SmCo_5$ 系磁石も、 $R_2Fe_{14}B$ 系磁石と同様に、 R リッチ相を有すると共に、主相である $SmCo_5$ 相のプラトー圧が約 0.3 MPa である。このことから、 0.3 MPa を超える圧力の水素雰囲気中では、水素脆性を引き起こし、磁石素材にワレ、クラックもしくは粉化が生じる。

- 10 Sm_2Co_{17} 系磁石は、主相が $2-17$ 相であり、 $R_2Fe_{14}B$ 系、 $SmCo_5$ 系に比べ R リッチではないことと、 R リッチ相を含有しないため、水素脆性を引き起こしにくい。しかしながら、 1 MPa を超える圧力の水素雰囲気中では、他の希土類焼結磁石と同様に、水素脆性を引き起こし、磁石素材にワレ、クラックもしくは粉化が生じるものである。

15 発明の開示

本発明は、従来の希土類焼結磁石の様に水素雰囲気下で水素脆性を引き起こして磁石素材にワレ、クラックもしくは粉化が生じるという問題を解決した希土類焼結磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

- 20 即ち、本発明者らは、先に耐水素脆性を向上させるために、 Sm_2Co_{17} 系磁石を焼結磁石とし、切断及び／又は研磨して表面を加工後、酸素分圧 $10^{-5}\sim 152\text{ torr}$ の雰囲気において熱処理すること、或いは Sm_2Co_{17} 系磁石の表面に Co 及び／又は Co 、 Fe 中に Sm_2O_3 が微細に分散している層を存在させることを提案した（特開 $2002-118009$ 号公報）。このようにして磁石表面に Co 及び／又は Co 、 Fe 中に Sm_2O_3 が微細に分散している層を存在
- 25 させれば、 3 MPa を超える高圧水素雰囲気下においても水素脆性は起こさない。しかし、 Sm_2Co_{17} 系磁石及び Co 及び／又は Co 、 Fe 中に Sm_2O_3 が微細に分散している層は、硬く、欠け易いため、製品組み立て等取扱いの際、チッピング等を引き起こす場合がある。チッピング等を引き起こした希土類焼結磁石は、磁気特性にはほとんど影響はないものの、耐水素脆性は大きく低下し、表面層の

ない場合と同等になってしまう。

従って、1 MPaを超える圧力の水素雰囲気中では、水素脆性を引き起こし、磁石素材にワレ、クラックもしくは粉化が起こるため、そのような雰囲気中では使用することができない。即ち、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石の機械的強度を向上させるか、又はチッピングを防止することができれば、耐水素性を維持すると考えられる。

上記問題は、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石の機械的強度の脆さに起因するものである。一方、素材として、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石より $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石の方が機械的強度は強く、更に通常、耐酸化性皮膜を有しているため、チッピング等の可能性は低く、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石に耐水素性皮膜を被覆できれば有効であると考えられる。

この場合、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石は、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石に比べ、耐食性が劣っている及び温度特性に劣っている等の欠点があるものの、主要元素が、高価なSm、Coではなく、安価なNd、Feであることから、原材料費が安価だけでなく、現在量産されている最高磁気特性においても、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石の32 MGOeに対し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石の50 MGOeの最大エネルギー積のように優れているという利点がある。即ち、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石は、耐食性向上のための表面処理が施されていれば、常温において、極めて優れた永久磁石材料であり、そのため、優れた温度特性を必要としない場合又は150℃以上の温度がかからない場合であれば、通常、磁気回路の小型化、高効率化のためには、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石ではなく、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石が使われることが多い。つまり、磁気特性においても、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石よりも $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石が耐水素性を有すれば、非常に有効であることは明らかである。

本発明者らは、以上の状況下において、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、焼結、時効後の焼結磁石を表面加工後、金属メッキを施し、更に最適な熱処理をすることで、磁石体表面に耐水素性に優れた層を形成するという、高圧の水素雰囲気中でも水素脆性を引き起こさない希土類焼結磁石の製造方法を見出した。このことから、水素雰囲気に長時間晒されるモーター等に好適に用いられる $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石が得られることを知見した。

また、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石の表面に、直接又は金属メッ

キ層を介して金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を形成することにより、高圧の水素雰囲気中でも水素脆性を引き起こさず、このため、水素雰囲気中に長時間晒されるモーター等に好適に用いられる $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

5 従って、本発明は、下記(1)～(4)の希土類焼結磁石及びその製造方法を提供するものである。

(1) R (但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素) 20～30重量%、Fe 10～45重量%、Cu 1～10重量%、Zr 0.5～5重量%、残部Co及び不可避免的不純物からなる合金を溶解、鑄造し、粉碎、微
10 粉碎、磁場中成形、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、更に該焼結磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工後、金属メッキを施し、その後、80～850℃で10分～50時間熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。

(2) R (但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素) 20～30重量%、Fe 10～45重量%、Cu 1～10重量%、Zr 0.5～
15 5重量%、残部Co及び不可避免的不純物からなる希土類焼結磁石において、該希土類焼結磁石の表面に、直接又は金属メッキ層を介して金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を有することを特徴とする希土類焼結磁石。

(3) R (Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びHoから選択される1種又は2種以上の希土類元素)を20～35重量%、Coを15重量%以下、Bを0.2～8
20 重量%、添加物としてNi、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、Si、Sn、Ga、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素を8重量%以下、残部Fe及び不可避免的不純物からなる合金を溶解、鑄造し、粉碎、微粉碎、磁場中成形、焼結、熱処理を順次行って焼結磁石とし、更に該焼結磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工後、金属メッキを施し、その後、80～700℃で
25 10分～50時間熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。

(4) R (Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びHoから選択される1種又は2種以上の希土類元素)を20～35重量%、Coを15重量%以下、Bを0.2～8重量%、添加物としてNi、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、Si、Sn、Ga、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素を8重量%

以下、残部Fe及び不可避免の不純物からなる希土類焼結磁石において、該希土類焼結磁石体の表面に、直接又はn層（nは、整数で $n \geq 1$ ）の金属メッキ層を介して金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を有することを特徴とする希土類焼結磁石。

5

図面の簡単な説明

第1図は、実施例3における、希土類焼結磁石をNiメッキ15 μ m被覆後、600℃、24時間、空气中で熱処理を施した磁石の表面近傍の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

10 第2図は、実施例4における、希土類焼結磁石をNiメッキ15 μ m被覆後、500℃、2時間、空气中で熱処理を施した磁石の表面近傍の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

第3図は、比較例6における、希土類焼結磁石をNiメッキ15 μ m被覆した磁石の表面近傍の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

15

発明を実施するための最良の形態

Sm₂Co₁₇系焼結磁石合金

本発明におけるSm₂Co₁₇系焼結磁石合金組成の主成分は、Sm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素20～30重量%、Fe10～45重量%、Cu1～10重量%、Zr0.5～5重量%、残部Co及び不可避免の不純物からなる。前記Sm以外の希土類金属としては、特に限定されるものではなく、Nd、Ce、Pr、Gdなどを挙げることができる。希土類元素中のSmの含有量が50重量%未満の場合や、希土類元素量が20重量%未満、30重量%を超える場合は、有効な磁気特性をもつことはできない。

25 R₂Fe₁₄B系焼結磁石合金

本発明におけるR₂Fe₁₄B系焼結磁石合金組成の主成分は、R（Rは、Nd、Pr、Dy、Tb又はHoから選択される1種又は2種以上の希土類元素）を20～35重量%、Coを0重量%を超え15重量%以下、Bを0.2～8重量%、添加物としてNi、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、Si、Sn、

Ga、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素を0重量%を超え8重量%以下、残部Fe及び不可避免的不純物からなる。前記Rの含有量が、20重量%未満であると保磁力が著しく減少し、また、35重量%を超えると残留磁束密度が著しく減少する。

5 本発明の第1方法

本発明の第1方法は、上記組成の磁石合金を溶解、鑄造し、粉碎、微粉碎、磁場中成形、焼結、熱処理を順次行って焼結磁石とし、更に該焼結磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工後、金属メッキを施し、その後、80～850℃で10分～50時間熱処理することを特徴とする。

- 10 更に詳述すると、本発明に係る $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石合金は上記組成範囲の原料をアルゴン等の非酸化性雰囲気中において高周波溶解により溶解、鑄造する。

- 次に、前記 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石合金を粗粉碎し、次いで好ましくは平均粒径1～10 μm 、特に好ましくは約5 μm に微粉碎する。この粗
15 砕は、例えば、不活性ガス雰囲気中で、ジョークラッシャー、ブラウンミル、ピンミル及び水素吸蔵等により行うことができる。また、前記微粉碎は、アルコール、ヘキサン等を溶媒に用いた湿式ボールミル、不活性ガス雰囲気中による乾式ボールミル、不活性ガス気流によるジェットミル等により行うことができる。

- 次に、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石の場合、前記微粉碎粉を、好ましくは10kOe以上、特に15kOe以上の磁場を印可することが可能な磁場中プレス機等により、
20 好ましくは500kg/cm²以上2000kg/cm²未満の圧力により圧縮成形する。続いて、得られた圧縮成形体を、熱処理炉により、アルゴンなどの非酸化性雰囲気ガス中で、1100～1300℃、好ましくは1150～1250℃において、0.5～5時間、焼結、溶体化し、終了後、急冷を行う。続いて、アル
25 ルゴン雰囲気中、700～900℃、好ましくは750～850℃の温度で、5～40時間保持し、-1.0℃/分の降温速度で400℃以下まで徐冷する時効処理を施し、切断及び／又は研磨して表面の加工仕上げを行う。この際、特に限定されるものではないが、希土類焼結磁石体に面取りがなされていることが望ましい。

一方、 $R_2Fe_{14}B$ 系磁石の場合、前記微粉碎粉を、好ましくは10kOe以上、特に15kOe以上の磁場を印可することが可能な磁場中プレス機等により、好ましくは200kg/cm²以上2000kg/cm²未満の圧力により圧縮成形する。続いて、得られた圧縮成形体を、熱処理炉により、高真空中又はアルゴンなどの非酸化性雰囲気ガス中で、1000～1200℃において、1～2時間、焼結を行う。続いて、真空中又はアルゴンなどの非酸化性雰囲気ガス中で、焼結温度よりも低い温度で、好ましくは400～700℃の温度で熱処理を施し、切断及び／又は研磨して表面の加工仕上げを行う。この際、希土類焼結磁石体に面取りがなされていることが望ましい。

10 この表面加工後、前記希土類焼結磁石体に金属メッキ層を形成する。ここで、金属メッキ層は、多層になればなる程耐食性が向上するが、製造上のコストがかかること、効率性が悪くなること、磁気特性の低下などから1～5層、特に $R_2Fe_{14}B$ 系磁石の場合、2～5層の金属多層メッキ層とすることができる。ただ、これは、用途が要求する耐食性やその他の条件により選択することが好ましい。

15 い。前記金属メッキの金属は、Cu、Ni、Co、Sn及びそれらの合金の少なくとも1種からなり、メッキ厚さは、1～100μm、特に1～50μmが好ましい。なお、好ましい多層メッキ層の具体例としては、下層にCuが形成され、更にNiを形成した多層メッキがよく、Cu-Ni、Cu-Ni-Ni、Ni-Cu-Ni等が挙げられる。

20 この金属メッキを施す前処理として、特に限定されるものではないが、前記希土類焼結磁石体をアルカリ脱脂、酸洗浄、水洗することが望ましい。メッキの成膜方法としては、特に限定されるものではないが、電解メッキ法が望ましい。また、前記希土類焼結磁石体をメッキ液に浸漬する方法は、バレル法、又は、引っ掛け治具法のいずれでもよく、希土類焼結磁石体の寸法及び形状によって適当に

25 選択される。

なお、電解メッキ液としては、公知の組成のメッキ液を使用し、そのメッキ液に応じた公知の条件でメッキすることができるが、特にpH2～12のメッキ液が好適である。また、組成の異なる金属を2層以上積層する場合は、最上層に対して直下層の腐食電位が貴となるようにすればよいが、Niを2層メッキする場合

合のように、皮膜中の硫黄含有量を変えることで電位を制御する方法では、上層の硫黄含有量は約0.03%以下とし、下層には硫黄を含まないようにするとよい。その他の組み合わせでは、特に限定されるものではないが、例えば、最上層にNi、直下層にCuを組み合わせるなどの例が挙げられる。

- 5 上記方法により金属メッキを施した後、酸素分圧が 10^{-4} Pa \sim 50 kPa、好ましくは 10^{-4} Pa \sim 30 kPaである、アルゴン、窒素、空気、又は低圧真空雰囲気下において、10分 \sim 50時間、80 \sim 850 $^{\circ}$ C、好ましくは80 \sim 700 $^{\circ}$ C、更に好ましくは200 \sim 600 $^{\circ}$ Cで熱処理する。なお、 $R_2Fe_{14}B$ 系磁石の場合、温度の上限は700 $^{\circ}$ Cであることが好ましい。前記熱処理時間は、10分未満では、耐水素性に優れた層の形成が十分でない、或いは、ばらつきが多くなるため適当ではなく、また、50時間を超える熱処理は、効率的ではないことと、耐水素性に優れた層が厚くなることにより磁気特性を劣化させる原因となることがあるため適当ではない。前記熱処理温度は、80 $^{\circ}$ C未満では、耐水素性に優れた希土類焼結磁石を得るために長時間の処理が必要となり、効率的ではなく、また、温度が高すぎると、耐水素性に優れた層の形成は成されるものの、希土類焼結磁石と金属メッキが反応し、磁気特性の劣化が生じる。ちなみに、上記耐水素性に優れた層は、メッキ金属の酸化物層であり、0.1 \sim 100 μ mの厚さがあることが好ましく、更に好ましくは0.1 \sim 20 μ mである。
- 10
- 15

- 次いで、希土類焼結磁石体表面に樹脂塗装（吹き付け塗装、電着塗装、粉体塗装或いはディッピング塗装等のいわゆる樹脂塗装）を施すこともできる。樹脂塗装による皮膜は、耐水素性を有していないが、希土類焼結磁石が用いられたモーターなどが使用される雰囲気により耐酸性を有する必要があることや、モーターなどに希土類焼結磁石が組み込まれる際、表面層に傷をつけないため成されることとなる。なお、樹脂塗装の樹脂は、特に限定されるものではないが、アクリル系、エポキシ系、フェノール系、シリコーン系、ポリエステル系及びポリウレタン系樹脂等が望ましい。
- 20
- 25

本発明の第2方法

本発明の第2方法は、 Sm_2Co_{17} 系又は $R_2Fe_{14}B$ 系焼結磁石の表面に直接又は金属メッキ層を介して金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を形成したもの

である。

更に詳述すると、本発明の $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石は、上記組成を有する希土類焼結磁石の表面に、直接又は n 層 (n は、整数で $n \geq 1$ 、好ましくは $5 \geq n \geq 1$ 、特に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石の場合、より好ましくは $5 \geq n \geq 2$) の金属メッキ層を介して金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を有することにより、水素脆性が生じることを効果的に防止する。

ここで、金属酸化物層、金属窒化物層は、上記磁石表面に各種気相メッキ法等で直接形成してもよく、まず金属メッキ層を形成した後、その上に各種気相メッキ法で形成してもよく、更には金属メッキ層を形成した後、この金属メッキ層の少なくとも表面を空気等の酸化性雰囲気や窒素雰囲気中で加熱するなどして酸化及び／又は窒化することにより形成してもよい。最後の場合、形成した金属メッキ層の全体を酸化及び／又は窒化してもよい。

この場合、金属メッキ層は、耐水素性を有していないが、機械強度の低く、チップング等を引き起こしやすい $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系焼結磁石体自身の耐衝撃性を向上させるために、或いは耐水素性を有していないが、耐食性の低い $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石の耐食性向上のために施される。

また、金属メッキ層と金属酸化物層、金属窒化物層との合計の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ最上層の金属酸化物層及び／又は金属窒化物層の厚さは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。特に、金属メッキ層と金属酸化物層、金属窒化物層との合計の厚さは、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ金属酸化物層及び／又は金属窒化物層の厚さは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。金属メッキ層と金属酸化物層、金属窒化物層との合計は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚さでは、時間、コスト共にかかり、効率的な生産ができず、更に磁気特性に悪影響を及ぼす虞がある。また、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚さでは、焼結磁石体自身の耐衝撃性を向上させることはできないため、チップング等を防ぐことはできず、更に金属メッキにムラができ易く、ピンホールが多くなるため、耐水素性の優れた金属酸化物層及び／又は金属窒化物層の形成が十分でなくなる場合がある。金属酸化物層及び／又は金属窒化物層は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚さでは、磁石自身の水素脆性は防ぐものの、時間、コスト共にかかり、

効率的な生産ができず、更にこの層自身の影響により磁気特性の劣化が生じるおそれがある。また、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚さでは、有効な耐水素脆性をもつことができない。

上記のような表面に直接又は金属メッキ層を介して金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を有する焼結磁石を製造する方法は、特に制限されないが、上記第1方法で説明した場合と同様に、上記組成の合金を鑄造し、これを粉砕し、更に好ましくはこれを微粉砕し、次いで、磁場中成形、焼結、熱処理を順次行って焼結磁石とし、更に表面を加工仕上げした後、金属メッキを施し、その後、酸化及び／又は窒化処理を行い、更に樹脂塗装を施すことによって製造する方法が好適に採用される。

上記第1方法で説明した場合と同様の方法により金属メッキを形成した後、その金属メッキ表面に、金属、好ましくは上記金属メッキ層上層の金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を形成する。従って、金属酸化物、金属窒化物としては、Cu、Ni、Co、Sn又はこれらの合金の酸化物、窒化物が好ましい。その方法としては、特に限定されるものではないが、真空蒸着、イオンスパッタリング、イオンプレーティング法等の気相メッキ法、化学的な方法、大気下、酸素分圧調整下、窒素下及び窒素加圧下などの雰囲気における熱処理、電解の処理等が挙げられる。ちなみに、上記金属酸化物層及び／又は金属窒化物層は、 $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の厚さがあることが好ましく、更に好ましくは $0.1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。

次いで、このように処理された希土類焼結磁石体表面に、第1方法の場合と同様に樹脂塗装（吹き付け塗装、電着塗装、粉体塗装或いはディッピング塗装等のいわゆる樹脂塗装）を施すこともできる。樹脂塗装による皮膜は、耐水素性を有していないが、希土類焼結磁石が用いられたモーターなどが使用される雰囲気により耐酸性を有する必要があることや、輸送中やモーターなどに希土類焼結磁石が組み込まれる際、表面層に傷をつけないため成されることとなる。なお、樹脂塗装の樹脂は、特に限定されるものではないが、アクリル系、エポキシ系、フェノール系、シリコン系、ポリエステル系及びポリウレタン系樹脂等が望ましい。また、樹脂塗装は、吹き付け塗装、電着塗装、粉体塗装或いはディッピング塗装等のいわゆる樹脂塗装法であり、樹脂塗装の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 3 mm 以下であ

って、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であるのが望ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満の厚さでは、均一に塗装するのが難しく、更に輸送中やモーターなどに希土類焼結磁石が組み込まれる際、表面層を防護する効果が得られにくい。また、 3mm を超える厚さの樹脂塗装は、時間、コスト共にかかり、効率的な生産ができない。

- 5 次に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[実施例1]

- 10 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石合金は、 Sm : 25.0 重量%、 Fe : 17.0 重量%、 Cu : 4.5 重量%、 Zr : 2.5 重量%、残部 Co の組成になるように配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナルツボを使用して高周波溶解炉で溶解し、鋳型鑄造することにより作製した。

- 15 次に、前記 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミルで約 $500\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎後、窒素気流によるジェットミルにより平均粒径約 $5\mu\text{m}$ に微粉碎を行った。得られた微粉碎粉を、磁場中プレス機により 15kOe の磁場中にて $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体は熱処理炉を用い、アルゴン雰囲気中で、 1190°C 、2時間焼結した後、アルゴン雰囲気中、 1175°C 、1時間溶体化処理を行った。溶体化処理終了後、急冷し、得られたそれぞれの焼結体を、アルゴン雰囲気中、 800°C 、10時間保持し、 400°C まで $-1.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で徐冷を行い、焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石から、 $5\times 5\times 5\text{mm}$ に磁石を切り出した。

- 25 次に、前記焼結磁石に、ピロリン酸 Cu $60\text{g}/\text{L}$ 、ピロリン酸 K $240\text{g}/\text{L}$ 、シュウ酸 K $30\text{g}/\text{L}$ で調製したメッキ浴を用い、浴温度 40°C 、電流密度 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ の条件で電解 Cu メッキを $20\mu\text{m}$ 施し、その後、 550°C 、12時間、空气中（酸素分圧 20kPa ）の熱処理を施し、室温まで徐冷し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、Vibrating Sample Magnetometer（以下、VSMと称す）により磁気特性の測定を行った。

前記水素ガス試験用試料を耐圧容器に入れ、水素、 10MPa 、 25°C の条件で封入し、1日放置するという水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出

した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

〔実施例2〕

実施例1と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例1と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例1と同様な条件で電解Cuメッキを $20 \mu\text{m}$ 施し、その後、 550°C 、12時間、真空中（酸素分圧 10^{-2} Pa）の熱処理を施し、室温まで徐冷し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例1と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

〔比較例1〕

実施例1と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例1と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例1と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

〔比較例2〕

実施例1と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例1と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例1と同様な条件で電解Cuメッキを $20 \mu\text{m}$ 施し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例1と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

〔比較例3、4〕

実施例1と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例1と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例1と同様な条件で電解Cuメッキを $20 \mu\text{m}$ 施し、その後、 50°C 、12時間、空气中（酸素分圧 20 kPa ）〔比較例3〕、及び、 900°C 、12時間、空气中（酸素分圧 20 kPa ）〔比較例4〕の熱処理を施し、室温まで徐冷し、

更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例1と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

5

表 1

	表面処理 条件	水素ガス試験 条件	水素ガス試験後 外観	表面層の 厚さ
実施例 1	Cuメッキ (20 μ m) + 550℃×12h (O ₂ : 20kPa)	10Mpa 25℃ 1日	変化なし	5 μ m
実施例 2	Cuメッキ (20 μ m) + 550℃×12h (O ₂ : 10 ⁻² Pa)		変化なし	1 μ m
比較例 1	なし		粉々	—
比較例 2	Cuメッキ (20 μ m)		粉々	—
比較例 3	Cuメッキ (20 μ m) + 50℃×12h (O ₂ : 20kPa)		粉々	測定不能
比較例 4	Cuメッキ (20 μ m) + 900℃×12h (O ₂ : 20kPa)		変化なし	20 μ m

* 測定不能は酸化物層が形成されていたものの、薄層で測定できなかった。

表 1 に、熱処理条件、水素ガス試験条件、水素ガス試験後の外観を示した。実施例 1、2 及び比較例 4 は、水素ガス試験において変化がなかったことに対し、比較例 1、2 及び 3 は、粉々に粉砕されていた。このことから、実施例 1、2 及び比較例 4 は、水素脆性を引き起こさなかったことは明らかである。

表 2

	表面処理前			水素ガス試験前			水素ガス試験後		
	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]
実施例 1	11.02	14.55	28.2	11.00	14.85	28.0	11.00	14.83	28.0
実施例 2	11.05	14.88	28.4	11.03	15.05	28.2	11.03	14.98	28.2
比較例 1	11.03	14.32	28.3	11.03	14.32	28.3			
比較例 2	11.02	14.45	28.1	11.00	14.40	28.0			
比較例 3	11.02	14.50	28.1	10.99	14.40	27.9			
比較例 4	11.03	14.66	28.2	11.00	3.51	11.5	11.00	3.45	11.5

表 2 に、表面処理前、及び水素ガス試験前後の磁石の磁気特性を示した。表面処理前、及び水素ガス試験前後で、実施例 1、2 は、ほとんど磁気特性の変化はなかったことに対し、比較例 4 は、表面処理前と水素ガス試験前で大きく磁気特性が変化していることが分かる。このことは、実施例 1、2 において、表面処理による磁気特性の劣化、及び、水素脆性がなかったことと、比較例 4 が表面処理において磁気特性の劣化を招いてしまったことを示している。比較例 1、2 及び 3 は、水素処理により粉砕されてしまったため、水素処理後の磁気特性は、測定不能であった。

以上、表 1、2 は、比較例 1～4 では、表面処理により磁気特性が明らかに劣化した又は耐水素性の向上が見られなかったのに対し、実施例 1、2 では、表面処理により磁気特性が劣化することなく、耐水素性が向上したことを示している。

[実施例 3]

Sm₂Co₁₇ 系磁石合金は、Sm : 18.0 重量%、Ce : 7.0 重量%、Fe : 14.0 重量%、Cu : 4.5 重量%、Zr : 2.5 重量%、残部 Co の組成になるように配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナルツボを使用して高周波溶解炉で溶解し、鋳型鋳造することにより作製した。

次に、前記 Sm₂Co₁₇ 系磁石合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミルで

約500 μm 以下に粗粉碎後、窒素気流によるジェットミルにより平均粒径約5 μm に微粉碎を行った。得られた微粉碎粉を、磁場中プレス機により15 kOeの磁場中にて1.5 t/cm²の圧力で成形した。得られた成形体を熱処理炉を用い、アルゴン雰囲気中で、1170℃、2時間焼結した後、アルゴン雰囲気中、
5 1155℃、1時間溶体化処理を行った。溶体化処理終了後、急冷し、得られたそれぞれの焼結体を、アルゴン雰囲気中、800℃、10時間保持し、400℃まで~1.0℃/分の降温速度で徐冷を行い、焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石から、5×5×5 mmに磁石を切り出した。

次に、前記焼結磁石に電解Niメッキを15 μm 施した。この場合、塩化Ni
10 40 g/L、硫酸Ni 270 g/L、ホウ酸30 g/Lで調製したメッキ浴を用い、浴温度50℃、電流密度2.0 A/dm²の条件でメッキを施した。その後、600℃、24時間、空气中（酸素分圧20 kPa）の熱処理を施し、室温まで徐冷し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、走査型電子顕微鏡により組織観察V
15 SMにより磁気特性の測定を行った。

前記水素ガス試験用試料を、それぞれ耐圧容器に入れ、水素、10 MPa、25℃、3日の条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

また、第1図に、実施例3における、希土類焼結磁石をNiメッキ15 μm 被
20 覆後、600℃、24時間、空气中で熱処理を施した磁石の表面近傍の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真を示す。表面に約10 μm 程度のNi酸化物層が見られる。

[実施例4]

実施例3と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石
25 から実施例3と同様に5×5×5 mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例3と同様な条件で、電解Niメッキを15 μm 施し、その後、500℃、2時間、空气中（酸素分圧20 kPa）の熱処理を施し、室温まで徐冷し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、走査型電子顕微鏡により組織観察、VSMにより磁

気特性の測定を行った。

前記水素ガス試験用試料に対し、実施例 3 と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更に V S M により磁気特性の測定を行った。

- 5 また、第 2 図に、実施例 4 における、希土類焼結磁石を N i メッキ 1 5 μ m 被覆後、5 0 0 $^{\circ}$ C、2 時間、空气中で熱処理を施した磁石の表面近傍の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真を示す。表面に約 1 μ m 程度の N i 酸化物層が見られる。

[比較例 5]

- 10 実施例 3 と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例 3 と同様に 5 \times 5 \times 5 mm に磁石を切り出し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、V S M により磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例 3 と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

[比較例 6]

- 20 実施例 3 と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例 3 と同様に 5 \times 5 \times 5 mm に磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例 3 と同様な条件で電解 N i メッキを 1 5 μ m 施し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、走査型電子顕微鏡により組織観察、V S M により磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例 3 と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

- 25 また、第 3 図に、比較例 6 における、希土類焼結磁石を N i メッキ 1 5 μ m 被覆した磁石の表面近傍の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真を示す。図 1、2 と異なり、表面に N i 酸化物層などは見られない。

表 3

	表面処理条件	水素試験条件	水素試験後外観
実施例 3	Niメッキ+600℃×24h (O ₂ : 20kPa)	10MPa 25℃ 3日	変化なし
実施例 4	Niメッキ+500℃×2h (O ₂ : 20kPa)		変化なし
比較例 5	なし		粉々
比較例 6	Niメッキ		粉々

表 3 に、熱処理条件、水素ガス試験条件、水素ガス試験後の外観を示した。こ
れらより、実施例 3、4 は、水素ガス試験において変化がなかったことに対し、
比較例 5、6 は、粉々に粉砕されていた。このことから、実施例 3、4 は、水素
5 脆性を引き起こさなかったことは明らかである。

表 4

	表面処理前			水素ガス試験前			水素ガス試験後 [10MPa, 25℃, 3days]		
	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH) _{max} [MGoe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH) _{max} [MGoe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH) _{max} [MGoe]
実施例 3	10.47	15.35	25.2	10.44	15.55	25.0	10.44	15.48	25.0
実施例 4	10.48	15.12	25.3	10.45	15.62	25.1	10.45	15.57	25.1
比較例 5	10.41	14.98	25.1	10.41	14.98	25.1			
比較例 6	10.51	15.50	25.3	10.48	15.35	25.2			

表 4 に、表面処理前、及び水素ガス試験前後の磁石の磁気特性を示した。表面
処理前、及び水素ガス試験前後で、実施例 3、4 は、ほとんど磁気特性の変化は
なかった。このことは、実施例 3、4 において、表面処理による磁気特性の劣化、
及び、水素脆性がなかったことを示している。比較例 5 及び 6 は、水素処理によ
り粉砕されてしまったため、水素処理後の磁気特性は、測定不能であった。

以上、表 3、4 の結果から、比較例 5、6 では、耐水素性の向上が見られな
かったことがわかる。それに対し、実施例 3、4 では、表面処理により磁気特性が
劣化することなく、耐水素性が向上したことを示している。

$R_2Fe_{14}B$ 系磁石合金は、Nd:28.0重量%、Dy:4.0重量%、Co:3.5重量%、B:1.0重量%、Cu:0.2重量%、Al:0.4重量%、残部Feの組成になるように配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナルツボを使用して高周波溶解炉で溶解し、鋳型鋳造することにより作製した。

- 5 次に、前記 $R_2Fe_{14}B$ 系磁石合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミルで約500 μm 以下に粗粉碎後、窒素気流によるジェットミルにより平均粒径約3 μm に微粉碎を行った。得られた微粉碎粉を、磁場中プレス機により10kOeの磁場中にて1.2t/cm²の圧力で成形した。得られた成形体は熱処理炉を用い、アルゴン雰囲気中で、1070℃、2時間焼結した後、冷却し、更に600℃、1時間、アルゴン雰囲気中で熱処理を行い、焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石から、5×5×5mmに磁石を切り出した。

- 次に、前記焼結磁石に電解Cuメッキ(5 μm)、電解Niメッキ(5 μm)、電解Niメッキ(10 μm)を順次施した。この場合、ピロリン酸銅60g/L、ピロリン酸カリウム240g/L、シュウ酸カリウム30g/Lで調製したメッキ浴を用い、浴温度40℃、電流密度1.5A/dm²の条件で電解Cuメッキを行い、次いで、塩化Ni40g/L、硫酸Ni270g/L、ホウ酸30g/Lで調製したメッキ浴を用い、浴温度50℃、電流密度2.0A/dm²の条件で、電解Niメッキを施し、更に前記Niメッキと同様な条件で電解Niを施した。その後、300℃、50時間、空气中(酸素分圧20kPa)の熱処理を施し、室温まで冷却し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

- 前記水素ガス試験用試料をそれぞれ耐圧容器に入れ、水素、10MPa、25℃、1日の条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

[実施例6]

実施例5と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例5と同様に5×5×5mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例5と同様な条件で電解Cuメッキ(5 μm)、電解Niメッキ(5 μm)、

電解Niメッキ（10 μ m）を順次施し、その後、250℃、3時間、真空中（酸素分圧10⁻² Pa）の熱処理を施し、室温まで徐冷し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例5と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

〔比較例7〕

実施例5と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例5と同様に5×5×5 mmに磁石を切り出し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例5と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

〔比較例8〕

実施例5と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例5と同様に5×5×5 mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例5と同様な条件で電解Cuメッキ（5 μ m）、電解Niメッキ（5 μ m）、電解Niメッキ（10 μ m）を順次施し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例5と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

〔比較例9、10〕

実施例5と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例5と同様に5×5×5 mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例5と同様な条件で電解Cuメッキ（5 μ m）、電解Niメッキ（5 μ m）、電解Niメッキ（10 μ m）を順次施し、その後、50℃、12時間、空气中（酸素分圧20 kPa）〔比較例9〕、及び、800℃、12時間、空气中（酸素分圧20 kPa）〔比較例10〕の熱処理を施し、室温まで徐冷し、更にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し、水素ガス試験用試料を得、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例5と同様な条件で水

素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

表 5

	表面処理 条件	水素ガス試験 条件	水素ガス試験後 外観	表面層 の厚さ
実施例 5	Cu-Ni-Niメッキ + 300℃×50h (O ₂ :20kPa)	10Mpa 25℃ 1日	変化なし	2 μm
実施例 6	Cu-Ni-Niメッキ + 250℃×3h (O ₂ :10 ⁻² Pa)		変化なし	0.5 μm
比較例 7	なし		粉々	—
比較例 8	Cu-Ni-Niメッキ		粉々	—
比較例 9	Cu-Ni-Niメッキ + 50℃×12h (O ₂ :20kPa)		粉々	測定不能
比較例 10	Cu-Ni-Niメッキ + 800℃×12h (O ₂ :20kPa)		変化なし	18 μm

* 測定不能は酸化物層が薄層で測定できなかったことを示す。

表 5 に、熱処理条件、水素ガス試験条件、水素ガス試験後の外観を示した。実施例 5、6 及び比較例 10 は、水素ガス試験において変化がなかったことに対し、比較例 7、8 及び 9 は、粉々に粉砕されていた。このことから、実施例 5、6 及び比較例 10 は、水素脆性を引き起こさなかったことは明らかである。

表 6

	表面処理前			水素ガス試験前			水素ガス試験後		
	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]
実施例 5	11.85	17.05	34.0	11.74	16.88	32.7	11.75	16.85	32.7
実施例 6	11.83	17.21	33.9	11.72	16.99	32.6	11.71	17.02	32.6
比較例 7	11.92	16.77	34.4	11.80	16.52	33.0			
比較例 8	11.88	16.85	34.2	11.77	16.63	32.9			
比較例 9	11.85	17.01	34.0	11.72	16.95	32.6			
比較例 10	11.84	17.12	34.0	11.75	10.15	17.2	11.72	10.23	17.2

表 6 に、表面処理前、及び水素ガス試験前後の磁石の磁気特性を示した。表面処理前、及び水素ガス試験前後で、実施例 5、6 は、ほとんど磁気特性の変化はなかったことに対し、比較例 10 は、表面処理前と水素ガス試験前で大きく磁気特性が変化していることが分かる。このことは、実施例 5、6 において、表面処理による磁気特性の劣化及び水素脆性がなかったことと、比較例 10 が表面処理において磁気特性の劣化を招いてしまったことを示している。比較例 7、8 及び 9 は、水素処理により粉碎されてしまったため、水素処理後の磁気特性は、測定不能であった。

以上、表 5、6 は、比較例 7～10 では、表面処理により磁気特性が明らかに劣化した又は耐水素性の向上が見られなかったのに対し、実施例 5、6 では、表面処理により磁気特性が劣化することなく、耐水素性が向上したことを示している。

[実施例 7]

$R_2Fe_{14}B$ 系磁石合金は、Nd : 29.0 重量%、Dy : 3.0 重量%、Co : 3.5 重量%、B : 1.0 重量%、Cu : 0.1 重量%、Al : 0.1 重量%、残部 Fe の組成になるように配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナルツボを使用して高周波溶解炉で溶解し、鋳型鋳造することにより作製した。

次に、前記 $R_2Fe_{14}B$ 系磁石合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミルで約
500 μm 以下に粗粉碎後、窒素気流によるジェットミルにより平均粒径約3 μm
に微粉碎を行った。得られた微粉碎粉を、磁場中プレス機により10 kOeの磁場
中にて1.2 t/cm²の圧力で成形した。得られた成形体は熱処理炉を用い、ア
5 ルゴン雰囲気中で、1070℃、2時間焼結した後、冷却し、更に600℃、1時
間、アルゴン雰囲気中で熱処理を行い、焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石か
ら、5×5×5 mmに磁石を切り出した。

次に、前記焼結磁石に電解Cuメッキ(10 μm)、電解Niメッキ(10 μm)
を順次施した。この場合、ピロリン酸銅60 g/L、ピロリン酸カリウム240 g
10 /L、シュウ酸カリウム30 g/Lで調製したメッキ浴を用い、浴温度40℃、電
流密度1.5 A/dm²の条件で電解Cuメッキを行い、次いで、塩化Ni40 g
/L、硫酸Ni270 g/L、ホウ酸30 g/Lで調製したメッキ浴を用い、浴温
度50℃、電流密度2.0 A/dm²の条件で電解Niメッキを施した。その後、
350℃、50時間、空気中の熱処理を施し、室温まで徐冷し、水素ガス試験用試
15 料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、走査型電子顕微鏡により組織観
察を行った。金属メッキ金属は酸化物が形成され、この上層の酸化物層の厚さを測
定し、VSMにより磁気特性の測定を行った。

前記水素ガス試験用試料をそれぞれ耐圧容器に入れ、水素、5 MPa、25℃、
3日の条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観
20 を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

[実施例8]

実施例7と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石か
ら実施例7と同様に5×5×5 mmに磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例
7と同様な条件で電解Cuメッキ(10 μm)、電解Niメッキ(10 μm)を順
25 次施し、その後、300℃、2時間、空気中の熱処理を施し、室温まで徐冷し、水
素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、走査型電子顕微
鏡により組織観察を行い、金属メッキ金属の酸化物層の厚さを測定し、VSMによ
り磁気特性の測定を行った。

前記水素ガス試験用試料に対し、実施例7と同様な条件で水素ガス試験を施し、

その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察し、更にVSMにより磁気特性の測定を行った。

〔比較例 1 1〕

実施例 7 と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例 7 と同様に $5 \times 5 \times 5$ mm に磁石を切り出し、水素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例 7 と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

〔比較例 1 2〕

実施例 7 と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石から実施例 7 と同様に $5 \times 5 \times 5$ mm に磁石を切り出した。前記磁石に対し、実施例 7 と同様な条件で電解 Cu メッキ ($10 \mu\text{m}$)、電解 Ni メッキ ($10 \mu\text{m}$) を順次施し、水素ガス試験用試料を得た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、走査型電子顕微鏡により組織観察を行い、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記水素ガス試験用試料に対し、実施例 7 と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、外観を目視で観察した。

表 7

	表面処理条件	水素試験条件	水素試験後 外観	処理層の 厚さ
実施例 7	Cu、Ni メッキ + 350℃×50h 空气中	5MPa 25℃ 3日	変化なし	4 μm
実施例 8	Cu、Ni メッキ + 300℃×2h 空气中		変化なし	0.5 μm
比較例 1 1	なし		粉々	—
比較例 1 2	Cu、Ni メッキ		粉々	—

表 8

	表面処理前			水素ガス試験前			水素ガス試験後 [5MPa、25℃、3days]		
	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MG0e]
実施例 7	13.05	14.98	41.2	13.01	14.35	40.6	13.02	14.38	40.6
実施例 8	13.11	14.65	41.6	13.03	14.55	40.7	13.01	14.52	40.7
比較例 1 1	13.08	14.77	41.4	13.06	14.75	41.2			
比較例 1 2	13.05	14.50	41.2	13.00	14.33	40.7			

表 8 に、表面処理前及び水素ガス試験前後の磁石の磁気特性を示した。表面処理前及び水素ガス試験前後で、実施例 7、8 は、ほとんど磁気特性の変化はなかった。このことから、実施例 7、8 において、表面処理による磁気特性の劣化及び水素脆性がなかったことがわかる。比較例 1 1、1 2 は、水素処理により粉砕されてしまったため、水素処理後の磁気特性は、測定不能であった。

表 7、8 の結果から、比較例では、水素ガス試験により水素脆性が起こったのに対し、実施例では、水素ガス試験により水素脆性が起こらなかった。つまり、表面処理により磁気特性が劣化することなく、耐水素性が向上したことがわかる。

以上の通り、本発明の $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系又は $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石により、水素雰囲気中においても、水素脆性を引き起こさない、モーター等に使用できる希土類焼結磁石を得ることが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. R (但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素)
20~30重量%、Fe10~45重量%、Cu1~10重量%、Zr0.5~
5重量%、残部Co及び不可避免の不純物からなる合金を溶解、鑄造し、粉碎、微
5 粉碎、磁場中成形、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、更に該焼結磁石を切
断及び／又は研磨して表面を加工後、金属メッキを施し、その後、80~850℃
で10分~50時間熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。
2. 金属メッキの金属が、Cu、Ni、Co、Sn及びそれらの合金の少なくと
も1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の希土類焼結磁石の製造方
10 法。
3. 熱処理が、酸素分圧が 10^{-4} Pa~50kPaである、アルゴン、窒素、空
気又は低圧真空雰囲気下において行われることを特徴とする請求の範囲第1項又
は第2項記載の希土類焼結磁石の製造方法。
4. R (但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素)
15 20~30重量%、Fe10~45重量%、Cu1~10重量%、Zr0.5~
5重量%、残部Co及び不可避免の不純物からなる希土類焼結磁石において、該希
土類焼結磁石の表面に、直接又は金属メッキ層を介して金属酸化物層及び／又は
金属窒化物層を有することを特徴とする希土類焼結磁石。
5. 金属メッキ層と金属酸化物層及び／又は金属窒化物層との合計の厚さが1
20 μ m以上100 μ m以下であり、かつ金属酸化物層及び／又は金属窒化物層の厚
さが0.1 μ m以上100 μ m以下であることを特徴とする請求の範囲第4項記
載の希土類焼結磁石。
6. 金属メッキの金属が、Cu、Ni、Co、Sn及びそれらの合金の少なくと
も1種であることを特徴とする請求の範囲第4項又は第5記載の希土類焼結磁石。
- 25 7. R (Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びHoから選択される1種又は2種以
上の希土類元素)を20~35重量%、Coを15重量%以下、Bを0.2~8
重量%、添加物としてNi、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、
Si、Sn、Ga、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素を8重量%
以下、残部Fe及び不可避免の不純物からなる合金を溶解、鑄造し、粉碎、微粉碎、

磁場中成形、焼結、熱処理を順次行って焼結磁石とし、更に該焼結磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工後、金属メッキを施し、その後、

80～700℃で10分～50時間熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。

- 5 8. 金属メッキの金属が、Cu、Ni、Co、Sn及びそれらの合金の少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の希土類焼結磁石の製造方法。

9. 金属メッキ後の熱処理が、酸素分圧が 10^{-4} Pa～50 kPaである、アルゴン、窒素、空気又は低圧真空雰囲気下において行われることを特徴とする請求
10 の範囲第7項又は第8項記載の希土類焼結磁石の製造方法。

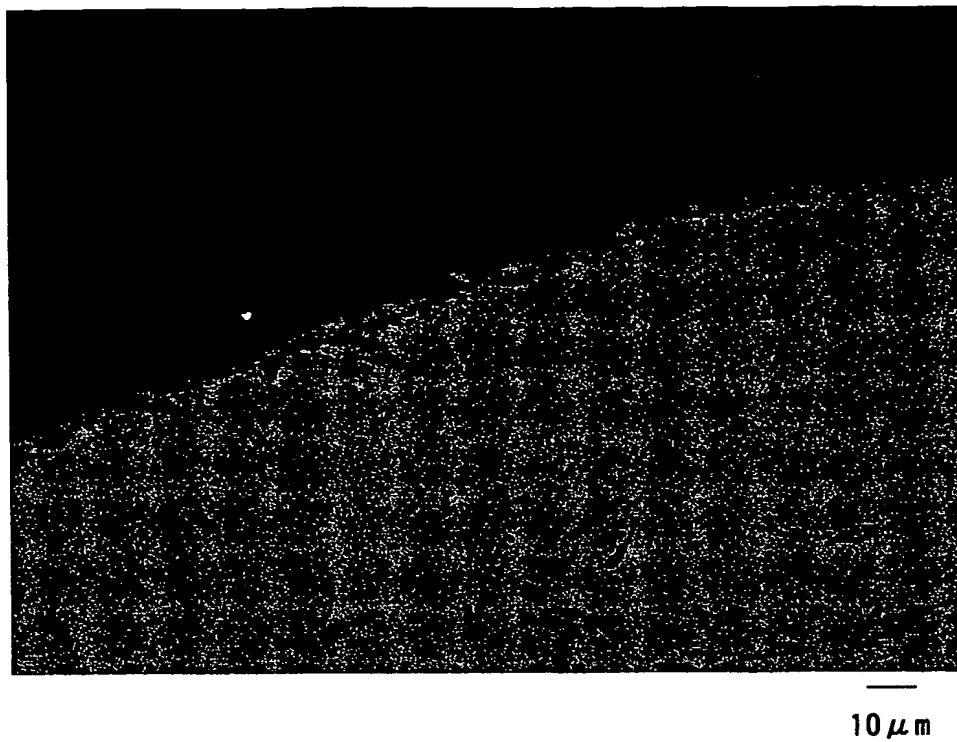
10. R (Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びHoから選択される1種又は2種以上の希土類元素) を20～35重量%、Coを15重量%以下、Bを0.2～8重量%、添加物としてNi、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、Si、Sn、Ga、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素を8重量%
15 以下、残部Fe及び不可避免的不純物からなる希土類焼結磁石において、該希土類焼結磁石体の表面に、直接又はn層 (nは、整数で $n \geq 1$) の金属メッキ層を介して金属酸化物層及び／又は金属窒化物層を有することを特徴とする希土類焼結磁石。

11. 金属メッキ層と金属酸化物層及び／又は金属窒化物層との合計の厚さが
20 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ金属酸化物層及び／又は金属窒化物層の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第10項記載の希土類焼結磁石。

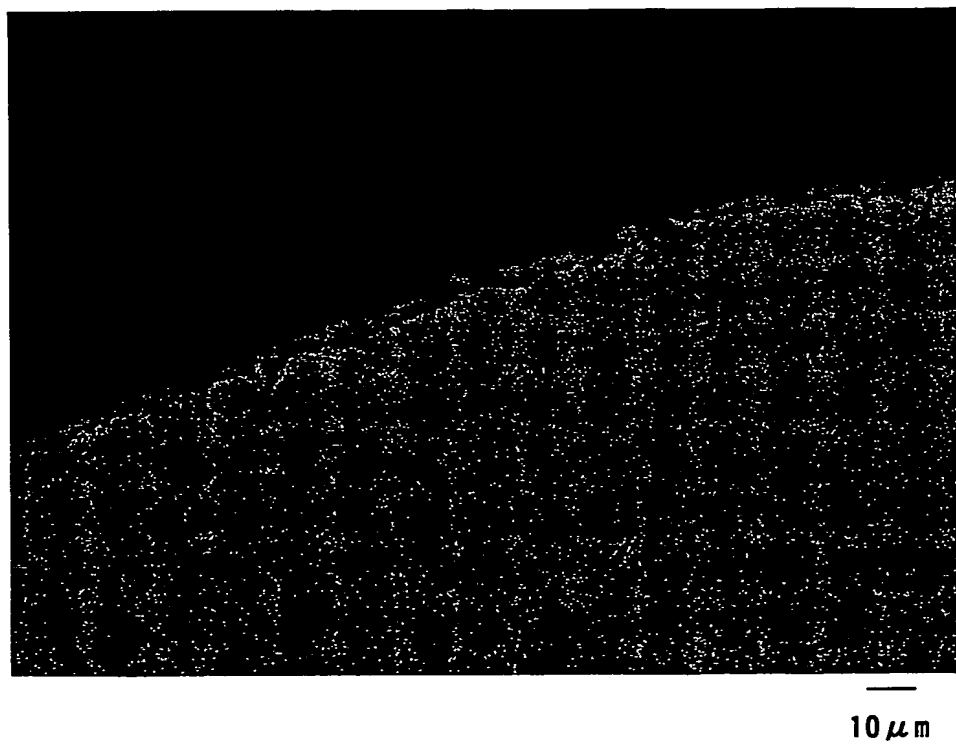
12. 金属メッキの金属が、Cu、Ni、Co、Sn及びそれらの合金の少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第10項又は第11項記載の希土類
25 焼結磁石。

1/2

第1図

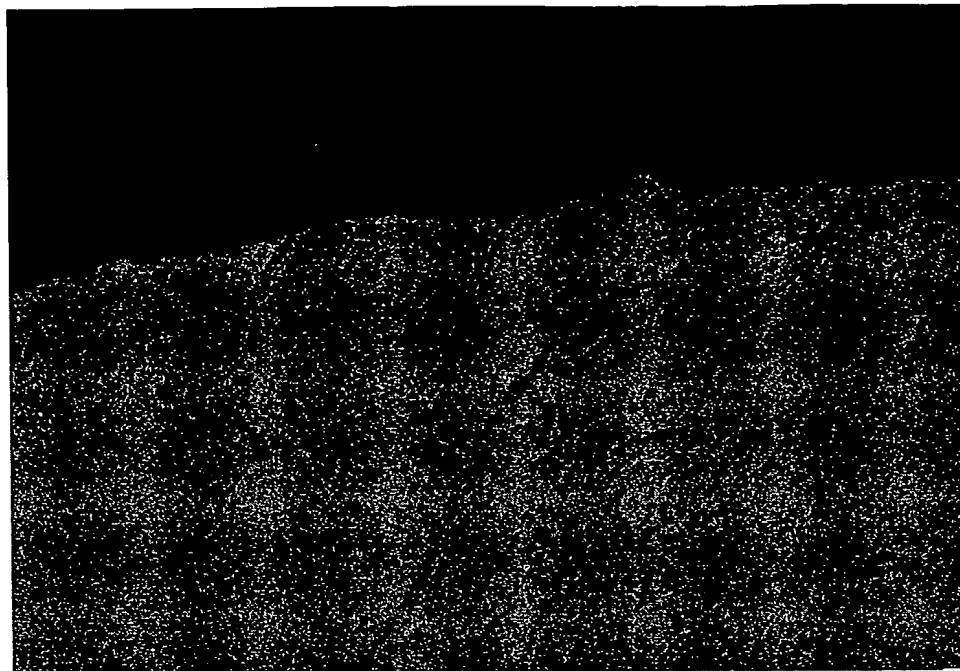


第2図



2/2

第3図



10 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F1/08, H01F1/04, C22C19/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F1/08, H01F1/04, C22C19/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-288804 A (TDK Corp.), 13 October, 1992 (13.10.92), Page 5, column 8, line 37 to page 6, column 9, line 32 (Family: none)	7-10, 12 1-6, 11
Y	JP 6-140218 A (Toshiba Corp.), 20 May, 1994 (20.05.94), Page 2, column 1, lines 2 to 10 (Family: none)	1-6
Y	JP 6-108190 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 April, 1994 (19.04.94), Page 2, column 1, lines 2 to 7 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 January, 2003 (30.01.03)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2003 (12.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13430

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-167917 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 22 June, 2001 (22.06.01), Page 7, column 12, lines 6 to 32 (Family: none)	3, 5, 9, 11
Y	JP 1-304713 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 December, 1989 (08.12.89), Page 4, lower right column, line 4 to page 5, upper right column, line 18 & DE 68908776 D & EP 345092 A1 & US 5013411 A1	7-12
X	JP 5-226125 A (Kobe Steel, Ltd.), 03 September, 1993 (03.09.93), Page 2, column 2, lines 27 to 31; page 5, column 7, line 29 to column 8, line 30 (Family: none)	7 1
Y	JP 2000-232011 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 22 August, 2000 (22.08.00), Page 2, column 1, lines 2 to 10 & EP 984460 A2 & EP 984464 A2 & CN 1249520 A & CN 1249521 A & US 6251196 B1 & US 2001-30590 A1	4-6, 10-12
E, A	JP 2002-184615 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 28 June, 2002 (28.06.02), Page 2, column 1, lines 2 to 10 (Family: none)	7-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/08, H01F 1/04, C22C 19/07

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/08, H01F 1/04, C22C 19/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 4-288804 A (ティーディーケイ株式会社) 1992. 10. 13, 第5頁第8欄第37行-第6頁第9欄第32行 (ファミリーなし)	7-10, 12 1-6, 11
Y	J P 6-140218 A (株式会社東芝) 1994. 05. 20, 第2頁第1欄第2-10行 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 6-108190 A (信越化学工業株式会社) 1994. 04. 19, 第2頁第1欄第2-7行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 01. 03

国際調査報告の発送日

12.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 山田 正文



5 R

8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	し)	
Y	JP 2001-167917 A (住友特殊金属株式会社) 2001. 06. 22, 第7頁第12欄第6-32行 (ファミリーなし)	3, 5, 9, 11
Y	JP 1-304713 A (信越化学工業株式会社) 1989. 12. 08, 第4頁右下欄第4行-第5頁右上欄第18行 & DE 68908776 D & EP 345092 A1 & US 5013411 A1	7-12
X Y	JP 5-226125 A (株式会社神戸製鋼所) 1993. 09. 03, 第2頁第2欄第27-31行、第5頁第7欄第29行-第5頁第8欄第30行 (ファミリーなし)	7 1
Y	JP 2000-232011 A (住友特殊金属株式会社) 2000. 08. 22, 第2頁第1欄第2-10行 & EP 984460 A2 & EP 984464 A2 & CN 1249520 A & CN 1249521 A & US 6251196 B1 & US 2001-30590 A1	4-6, 10-12
E A	JP 2002-184615 A (住友特殊金属株式会社) 2002. 06. 28, 第2頁第1欄第2-10行 (ファミリーなし)	7-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.